

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-38420

(P2000-38420A)

(43) 公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51) IntCl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 F 210/06		C 0 8 F 210/06	4 J 0 2 6
4/642		4/642	4 J 0 2 8
255/00		255/00	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平10-210108

(22) 出願日 平成10年7月24日(1998.7.24)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 町田 修司

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 南 裕

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 後藤 康博

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系共重合体及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 成形加工性にすぐれ、透明性及び均一性を有し、相溶化剤としても有用なプロピレン系共重合体

【解決手段】 プロピレンに由来する末端ビニル基とジオレフィン由来の炭素-炭素二重結合を含む重合体であって、(a) Mw1500~500000、(b) ジオレフィンに由来する単位の含有量が0~20モル%、

(c) プロピレン以外のC₂~20 α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン系単量体に由来する単位の含有量が0~50モル%以下(d) [η] (デカリン1/g) とプロピレンに由来する末端ビニル基とジオレフィン由来の炭素-炭素二重結合の含有量の和[C]との積[η]・[C]が0.01~5を満足するもの、及びこのプロピレン系共重合体にプロピレン等を共重合してなり、沸騰キシレン不溶部が1%以下、ゲルを実質的に含有せず、上記プロピレン系共重合体の含有量が0.01~80重量%であるプロピレン系グラフト共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともアロピレンに由来する末端ビニル基とジオレフィン由来の炭素-炭素二重結合を含む重合体であって、次の(a)~(d)

- (a) 重量平均分子量が1500~500000、
 (b) ジオレフィンに由来する単位の含有量が0モル%を超え20モル%以下、(c) アロピレン以外の炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン系単量体に由来する単位の含有量が0~50モル%以下(d) デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g)とアロピレンに由来する末端ビニル基とジオレフィン由来の炭素-炭素二重結合の含有量の和 $[C]$ との積 $[\eta] \cdot [C]$ が0.01~5を満足することを特徴とするアロピレン系共重合体。

【請求項2】 示差走査型熱量計を用いた測定により観測される融点が存在しないか又は該融点が50~165℃の範囲にある請求項1記載のアロピレン系共重合体。

【請求項3】 請求項1記載のアロピレン系共重合体に炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン又はスチレン系単量体をグラフト重合してなり、沸騰キシレン不溶部が1%以下であると共にゲルを実質的に含有せず、上記アロピレン系共重合体の含有量が0.01~80重量%であるアロピレン系グラフト共重合体。

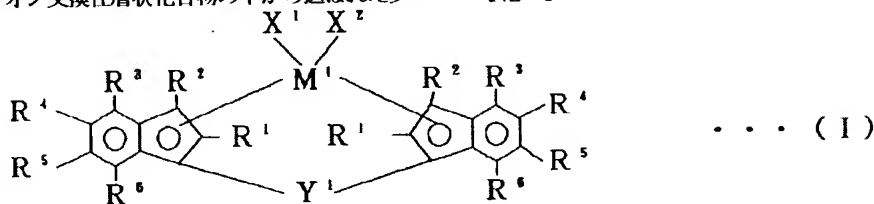
【請求項4】 (A) シクロペンタジエニル基を有する周期律表第4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物、(B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物及び(B-3) 粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物の中から選ばれた少

*なくとも一種を含有してなる重合触媒の存在下、アロピレンとジオレフィンとを共重合、又はアロピレンとジオレフィンと、環状オレフィン及びスチレン系単量体の少なくとも一種とを共重合させて請求項1記載のアロピレン系共重合体を製造することを特徴とするアロピレン系共重合体の製造方法。

【請求項5】 (A) シクロペンタジエニル基を有する周期律表第4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物、(B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物及び(B-3) 粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物の中から選ばれた少なくとも一種を含有してなる第1の重合触媒の存在下、アロピレンとジオレフィンとを共重合、又はアロピレンとジオレフィンと、アロピレン以外の炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン系単量体の少なくとも一種とを共重合させて請求項1記載のアロピレン系共重合体を形成させたのち、上記第1の重合触媒の存在下、又はチタン、マグネシウム及び電子供与性化合物を必須成分として含む固体触媒成分、有機アルミニウム化合物並びに第三成分としての電子供与性化合物からなる第2の重合触媒の存在下、該共重合体にさらに炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン又はスチレン系単量体をグラフト重合させ請求項2記載のアロピレン系グラフト共重合体を製造することを特徴とするアロピレン系グラフト共重合体の製造方法。

【請求項6】 (A) 成分の遷移金属化合物が、(A-1) 一般式(I)

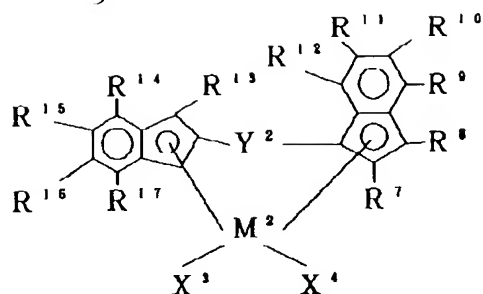
【化1】



〔式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基又は炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示し、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 及び R^5 と R^6 のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成してもよく、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、 Y^1 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、※

*ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR'-、-PR'-、-P(O)R'-、-BR'-又は-A1R'-を示し、 R' は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示す。 M^1 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕で表される遷移金属化合物、(A-2) 一般式(II)

【化2】

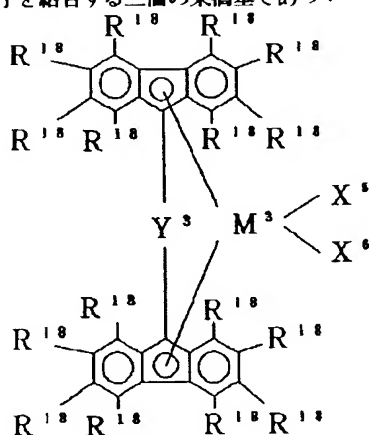


• • • (II)

〔式中、 $R^7 \sim R^{13}$, R^{15} , R^{16} , X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基又はリン含有基を示し、 R^7 と R^8 はたがいに結合して環を形成してもよい。 R^{14} , R^{17} は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。 Y^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であつ*

10*て、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR'-$ 、 $-PR'-$ 、 $-P(O)R'-$ 、 $-BR'-$ 又は $-AlR'-$ を示し、 R' は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示す。 M^2 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕で表される遷移金属化合物、(A-3)一般式(III)

【化3】

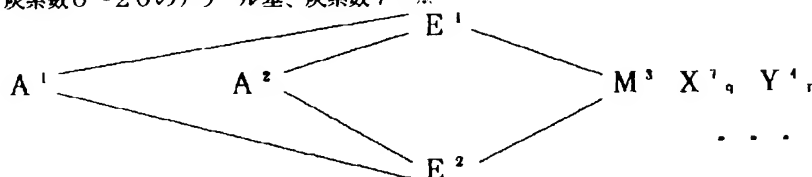


• • • (III)

〔式中、 R^{18} は同一又は異なって水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基又は炭素数7～20のアリールアルキル基を示し、隣接する二つの R^{18} は5～8個の炭素原子からなる環を形成してもよく、 R^{18} は珪素原子又はゲルマニウム原子を含有してもよい。 Y^3 は $>SiR^{19}_2$ 又は $>GeR^{19}_2$ (R^{19} は同一又は異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～※

※ 20のアルキルアリール基又は炭素数7〜20のアリールアルキル基であり任意に異原子を含んでもよく、二つのR¹⁹は8原子までからなる環状基を形成してもよい。但し、少なくとも4個の炭素原子が二つのR¹⁹に含まれる。)を示し、M³ はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。X⁵ 及びX⁶ は同一又は異なって、ハロゲン原子、-OH、-SH、-R²⁰、-OR²⁰、-SR²⁰、-NR²⁰2 又は-PR²⁰2 (R²⁰はR¹⁸と同じものを示す。)を示す。)並びに(A-4)一般式(IV)

【化4】



. . . (IV)

〔式中、 M^3 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを★50★示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニ

ル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいにも異なっているとしてもよく、 X^1 は結合性の配位子を示し、 X^1 が複数ある場合、複数の X^1 は同じでも異なっているとしてもよく、他の X^1 、 E^1 、 E^2 又は Y^1 と架橋していてもよい。 Y^1 はレイス塩基を示し、 Y^1 が複数ある場合、複数の Y^1 は同じでも異なっているとしてもよく、他の Y^1 、 E^1 、 E^2 又は X^1 と架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR'-$ 、 $-PR'-$ 、 $-P(O)R'-$ 、 $-BR'-$ 又は $-AlR'-$ を示し、 R' は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なっているとしてもよい。 q は1~5の整数で〔 $(M^3$ の原子価) - 2〕を示し、 r は0~3の整数を示す。〕で表される遷移金属化合物から選ばれた少なくとも一種である請求項4又は5に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプロピレン系重合体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、溶融体の流動の活性化エネルギーを任意に制御することができ、高速成形が可能で加工コストが低い上、透明性及び均一性を有するプロピレン系共重合体やプロピレン系グラフト共重合体、及びこれらの共重合体を効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレンは、(1)剛性などの機械的強度が高く、かつ物性バランスに優れる、(2)化学的に安定で、耐候性に優れ、化学薬品などに侵されにくい、(3)融点が高く、耐熱性に優れる、(4)軽量で安価である、などの特徴を有するとともに、溶融成形性に優れ、射出成形、キャスト成形などの溶融成形法を適用しうることから、多くの分野において広範に用いられている。

【0003】また、新しい特性の付与(特に溶融張力)により、ポリプロピレン本来の特性を十分に活かし、より幅広い用途への展開に向けて樹脂設計がなされている。例えば、特開平5-185490号公報、同5-194659号公報、同5-194778号公報、同5-194793号公報、同5-200849号方法、同5-202137号公報、同5-202143号公報、同5-202219号公報、同5-202237号公報、

同5-202238号公報、同5-202248号公報、同5-209062号公報、同5-212771号公報、同5-212774号公報、同5-214178号公報、同5-220829号公報、同5-222121号公報、同5-222122号公報、同5-222251号公報、同5-228995号公報、同5-237930号公報及び同5-239232号公報においては、予備重合触媒及び予備重合法を組み合わせることにより、プロピレン系重合体及びこの重合体を含む樹脂組成物に対して、よく改善された溶融張力を付与する技術が開示されている。

【0004】しかしながら、これらの公報で開示されている技術においては、本重合にかかるまでの予備重合操作が少なくとも3段階にわたり、操作が煩雑である上、一般に反応性に乏しく、かつ反応中に環化や架橋反応のおそれのある鎖状非共役ジエンをそのまま用いているなどの問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、溶融体の流動の活性化エネルギーを任意に制御することができ、高速成形が可能で、加工コストが低い上、良好な熱安定性、透明性及び均一性を有するプロピレン系共重合体、さらにブロックポリプロピレン、異種ポリオレフィン間の相溶性に優れるプロピレン系共重合体であり、同時にこのものを効率よく製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0006】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、プロピレンに由来する末端ビニル単位とジオレフィンに由来する炭素-炭素二重結合単位とからなるものであって、重量平均分子量、ジオレフィンに由来する単位含有量、プロピレンを除くオレフィンに由来する単位の含有量を一定範囲に制御し、かつ共重合体中に観測されるビニル基と炭素-炭素二重結合の総和と極限粘度との積が特定の関係にあるプロピレン系共重合体及びこの共重合体にオレフィン類をグラフト重合してなるプロピレン系グラフト共重合体が、前記の好ましい性質を有すること、そしてこれらは特定の重合触媒を用いることにより、効率よく製造しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0007】すなわち、本発明は、少なくともプロピレンに由来する末端ビニル基とジオレフィン由来の炭素-炭素二重結合を含む重合体であって、次の(a)~

(d)

(a) 重量平均分子量が1500~500000、

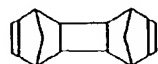
(b) ジオレフィンに由来する単位の含有量が0モル%を超え20モル%以下、(c) プロピレン以外の炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン系単量体に由来する単位の含有量が0~50モル%以下(d) デカリン溶媒中で測定した極限粘度〔 η 〕(デ

シリットル/g)とプロピレンに由来する末端ビニル基とジオレフィン由来の炭素-炭素二重結合の含有量の和 $[C]$ との積 $[C] \cdot [C]$ が0.01~5を満足することを特徴とするプロピレン系共重合体(I)、及びこのプロピレン系共重合体に炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン又はスチレン系単量体をグラフト重合してなり、沸騰キシレン不溶部が1%以下であると共にゲルを実質的に含有せず、上記プロピレン系共重合体の含有量が0.01~80重量%であるプロピレン系グラフト共重合体(II)を提供するものである。

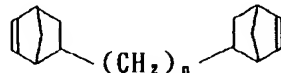
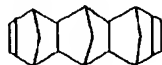
【0008】また、本発明は、(A)シクロペンタジエニル基を有する周期律表第4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、(B)(B-1)アルミニウムオキシ化合物、(B-2)上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物及び(B-3)粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物の中から選ばれた少なくとも一種を含有してなる重合触媒の存在下、プロピレンとジオレフィンとを共重合、又はプロピレンとジオレフィンと、プロピレン以外の炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン系単量体の少なくとも一種とを共重合させて前記プロピレン系共重合体(I)を製造する方法、及び(A)シクロペンタジエニル基を有する周期律表第4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、(B)(B-1)アルミニウムオキシ化合物、(B-2)上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物及び(B-3)粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物粘土鉱物の中から選ばれた少なくとも一種を含有してなる第1の重合触媒の存在下、プロピレンとジオレフィンとを共重合させて上記プロピレン系共重合体(I)を形成させたのち、上記第1の重合触媒の存在下、又はチタン、マグネシウム及び電子供与性化合物からなる固体触媒成分、有機アルミニウム化合物並びに第三成分としての電子供与性化合物からなる第2の重合触媒の存在下、該共重合体にさらに炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン又はスチレン系単量体をグラフト重合させて上記プロピレン系グラフト共重合体(II)を製造する方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のプロピレン系共重合体



* 40



(n=0~4)

* (I) 及びプロピレン系グラフト共重合体(II)は、原料モノマーとしてプロピレン及びジオレフィン類を必須とし、さらに、プロピレン以外の炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン系単量体が用いられる。該ジオレフィン類としては、 α -オレフィン残基、スチレン残基及び環状オレフィン残基の中から選ばれた少なくとも2個の同種又は異種の残基から形成された化合物及び環状ジエン化合物の中から選ばれた多官能性単量体が好ましく用いられる。このような多官能性単量体としては、例えば直鎖又は分岐の非環式ジエン化合物、単環脂環式ジエン化合物、多環脂環式ジエン化合物、シクロアルケニル置換アルケン類、芳香族環を有するジエン化合物、一分子中に α -オレフィン残基とスチレン残基を有するジエン化合物などが挙げられる。

【0010】該直鎖又は分岐の非環式ジエン化合物としては、例えば1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、1,11-ドデカジエン、2-メチル-1,4-ペンタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、3-エチル-1,7-オクタジエンなどが挙げられ、単環脂環式ジエン化合物としては、例えば1,3-シクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、1,5-シクロドデカジエン、1,2-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0011】また、多環脂環式ジエン化合物としては、例えばジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、5-メチル-2,5-ノルボルナジエン、さらにはアルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル及びシクロアルキリデンのノルボルネンであって、例えば5-メチリデン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-(3-ブテニル)ノルボルネン、5-(3-シクロペンテニル)-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、及び式

【0012】

【化5】

【0013】で示される化合物などが挙げられる。シクロアルケニル置換アルケン類としては、例えばアリルシ

* クロヘキセン、ビニルシクロオクテン、アリルシクロドセン、ビニルシクロドデセンなどが挙げられ、芳香族環

を有するジエン化合物としては、例えばp-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼン、ジ- (p-ビニルフェニル) メタン、1, 3-ビス (p-ビニルフェニル) プロパン、1, 5-ビス (p-ビニルフェニル) ペンタンなどが挙げられる。

【0014】一分子中に α -オレフィン残基とスチレン残基とを有するジエン化合物としては、例えばp-(2-プロペニル) スチレン、m-(2-プロペニル) スチレン、p-(3-ブテニル) スチレン、m-(3-ブテニル) スチレン、o-(3-ブテニル) スチレン、p-(4-ペンテニル) スチレン、m-(4-ペンテニル) スチレン、o-(4-ペンテニル) スチレン、p-(7-オクテニル) スチレン、p-(1-メチル-3-ブテニル) スチレン、p-(2-メチル-3-ブテニル) スチレン、m-(2-メチル-3-ブテニル) スチレン、o-(2-メチル-3-ブテニル) スチレン、p-(3-メチル-3-ブテニル) スチレン、p-(2-エチル-4-ペンテニル) スチレン、p-(3-ブテニル)- α -メチルスチレン、m-(3-ブテニル)- α -メチルスチレン、o-(3-ブテニル)- α -メチルスチレン、4-ビニル-4'-(3-ブテニル) ビフェニル、4-ビニル-3'-(3-ブテニル) ビフェニル、4-ビニル-4'-(4-ペンテニル) ビフェニル、4-ビニル-2'-(4-ペンテニル) ビフェニル、4-ビニル-4'-(2-メチル-3-ブテニル) ビフェニルなどが挙げられる。これらのジオレフィン類は、一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0015】プロピレンを除く炭素数2~20の α -オレフィンとしては、例えばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。環状オレフィンとしては、炭素数3~20のものが好ましく、具体的にはシクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、1-メチルノルボルネン、5-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン *

*ン、5-ベンジルノルボルネンなどが挙げられる。スチレン系単量体としては、スチレン及びその誘導体 (炭素、ハロゲン、ケイ素などを含む置換基を有するもの)、具体的にはスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン、p-ヒューブチルスチレンなどのアルキルスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン、4-ビニルビフェニル、3-ビニルビフェニル、2-ビニルビフェニルなどのビニルビフェニル類などが挙げられる。本発明においては、これらのモノマーは、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

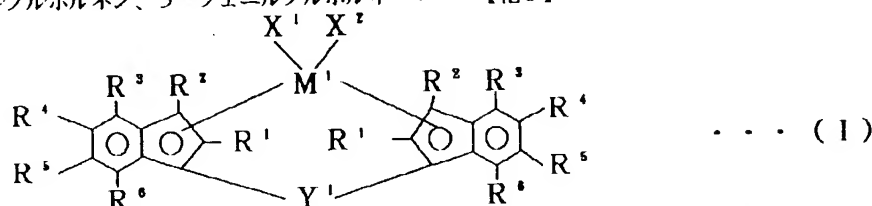
【0016】本発明のプロピレン系共重合体 (I) を製造するには、重合触媒として、(A) シクロペンタジエニル基を有する周期律表第4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物、(B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物及び (B-3) 粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物の中から選ばれた少なくとも一種を含有してなる重合触媒を用いることが好ましい。また、プロピレン系グラフト共重合体 (II) の製造には、重合触媒として、上記と同様の重合触媒又はチタン、マグネシウム及び電子供与性化合物を必須成分として含む固体触媒成分、有機アルミニウム化合物並びに第三成分としての電子供与性化合物からなる重合触媒を用いることが好ましい。

【0017】上記 (A) 成分のシクロペンタジエニル基を有する周期律表第4族の遷移金属化合物としては、例えば下記の (A-1) 成分、(A-2) 成分、(A-3) 成分及び (A-4) 成分から選ばれた一種を挙げることができる。

(A-1) 成分: (A-1) 成分は、一般式 (I)

【0018】

【化6】



【0019】【式中、R¹~R⁶ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基又は炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示し、R³とR⁴、R⁴とR⁵及びR⁵とR⁶のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成してもよく、X¹ 及び

*及びX² はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、Y¹ は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、一O

、CO、S、SO₂、Se、N、R¹、PR¹、P(O)R¹、BR¹又は-AIR¹を示し、R¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示す。M¹はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕で表される遷移金属化合物である。

【0020】一般式(I)において、R³とR⁴、R⁴とR⁵及びR⁵とR⁶のうちの少なくとも一組が環を形成した遷移金属化合物は、BASF型錯体として知られている化合物である。前記一般式(I)において、R¹~R⁶のうちのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1~20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基、n-デシル基などのアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラキル基などが挙げられ、また炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基が挙げられる。このR¹~R⁶は、たがいに同一であっても異なってもよく、また、隣接する基、すなわちR³とR⁴、R⁴とR⁵及びR⁵とR⁶のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成していることが必要である。このような環を形成したインデニル基としては、例えば4,5-ベンゾインデニル基、 α -アセナフトインデニル基及びその炭素数1~10のアルキル置換体などを挙げることができる。

【0021】また、X¹及びX²のうちハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、炭素数1~20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラキル基などが挙げられる。X¹及びX²はたがいに同一であっても異なってもよい。一方、Y¹は二つの配位子を結合する二価の基であって、そのうちの炭素数1~20の二価の炭化水素基としては、例えばメチレン基；ジメチルメチレン基；1,2-エチレン基；ジメチル-1,2-エチレン基；1,4-テトラメチレン基；1,2-シクロプロピレン基などのアルキレン基、ジフェニルメチレン基などのアリールアルキレン基などが挙げられ、炭素数1~20の二価のハロゲン含有炭化水素基としては、例えばクロロエチレン基、クロロメチレン基などが挙げられる。また、二価の珪素含有基としては、例えばメチルシリレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などが挙げられる。さらに、ゲルマニウム含有基、スズ含有基としては、上記珪素含有基にお

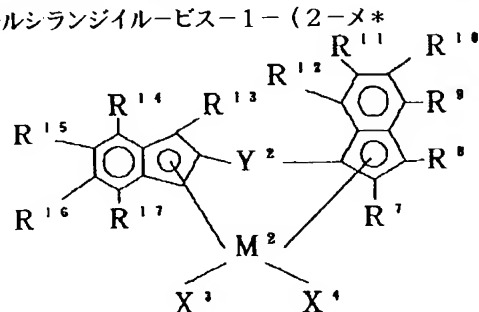
いて、珪素をゲルマニウム、スズに変換した基を挙げることができる。なお、Y¹で結合されている二つの配位子は通常同一であるが、場合により異なってもよい。

【0022】この(A-1)成分の一般式(1)で表される遷移金属化合物としては、例えば、特開平6-184179号公報、特開平6-345809号公報などに記載されている化合物を挙げることができる。具体例としては、rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-エタンジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ブタンジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル- α -メチル- α -アセナフトインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル- α -アセナフトインデニル)-ジルコニウムジクロリドなどのベンゾインデニル型又はアセナフトインデニル型化合物、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものなどを挙げることができる。

【0023】さらに、(A-1)成分は、前記一般式(I)において、R³とR⁴、R⁴とR⁵及びR⁵とR⁶のいずれの組も環を形成していないインデニル骨格を有する遷移金属化合物又はそれに対応する4,5,6,7-テトラヒドロインデニル骨格を有する遷移金属化合物である。この遷移金属化合物は、ヘキスト型錯体として知られている化合物である。この(A-1)成分の遷移金属化合物としては、例えば、特開平4-268308号公報、同5-306304号公報、同6-100579号公報、同6-157661号公報、同7-149815号公報、同7-188318号公報、同7-258321号公報などに記載されている化合物を挙げることができる。具体例としては、ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル-ビス-1-[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]-ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル-ビス-1-[2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル]-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシラン

ジイル ビス 1〔2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル〕-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル)-ジルコニウムジクロリドなどのアリール置換体、rac-ジメチルシリレン-ビス-1-(2-メチル-4-エチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス-1-(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス-1-(2-メチル-4-第三ブチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシリレン-ビス-1-(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス-1-(2-エチル-4-メチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス-1-(2,4-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス-1-(2-メチル-4-エチルインデニル)-ジルコニウムジメチルなどの2,4-位置換体、rac-ジメチルシリレン-ビス-1-(4,7-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-1,2-エタンジイル-ビス-1-(2-メチル-4,7-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス-1-(3,4,7-トリメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-1,2-エタンジイル-ビス-1-(4,7-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-1,2-ブタンジイル-ビス-1-(4,7-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリドなどの4,7-位、2,4,7-位又は3,4,7-位置換体、ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-1,2-エタンジイル-ビス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2,4,6-トリメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリドなどの2,4,6-位置換体、rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2,5,6-トリメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリドなどの2,5,6-位置換体、rac-ジメチルシリレン-ビス-(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス-(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス-(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウムジメチル、rac-エチレン-ビス-(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウムジメチル、rac-エチレン-ビス-(4,7-ジメチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウムジクロリドなどの4,5,6,7-テトラヒドロインデニル化合物など、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものなどを挙げることができる。

(A-2)成分：(A-2)成分は一般式(II)
【0024】
【化7】



... (II)

【0025】〔式中、R7～R13, R15, R16, X3 及びX4 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基又はリン含有基を示し、R7 とR8 はたがい結合して環を形成してもよい。R14, R17は、そ※50

※それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。Y2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲル

マニウム含有基、スズ含有基、 O 、 CO 、 S 、 SO_2 、 Se 、 NR' 、 PR' 、 $-P(O)R'$ 、 $-BR'$ 又は $-AlR'$ を示し、 R' は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示す。 M^2 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。)で表される遷移金属化合物である。

【0026】この遷移金属化合物は、単架橋型錯体である。前記一般式(II)において、 $R^7 \sim R^{13}$ 、 R^{15} 、 R^{16} 、 X^3 及び X^4 のうちのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1~20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -デシル基などのアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられ、また炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基としては、トリフルオロメチルなどの上記炭化水素基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基が挙げられる。珪素含有基としては、トリメチルシリル基、ジメチル(tert-ブチル)シリル基などが挙げられ、酸素含有基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられ、窒素含有基としては、ジメチルアミノ基などが挙げられ、リン含有基としてはメチルホスフィン基、フェニルホスフィン基などが挙げられる。また、 R^7 と R^8 はたがいに結合してフルオレンなどの環を形成してもよい。 R^{14} 、 R^{17} の具体例としては、上記 $R^7 \sim R^{13}$ 等において挙げたものから水素原子を除く基が挙げられる。 R^7 、 R^8 としては、水素原子及び炭素数6以下のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。また、 R^9 、 R^{12} 、 R^{14} 及び R^{17} としては、炭素数6以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基がより好ましく、イソプロピル基がさらに好ましい。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 及び R^{16} としては水素原子が好ましい。 X^3 、 X^4 としては、ハロゲン原子、水素、炭素数1~3のアルキル基が好ましい。

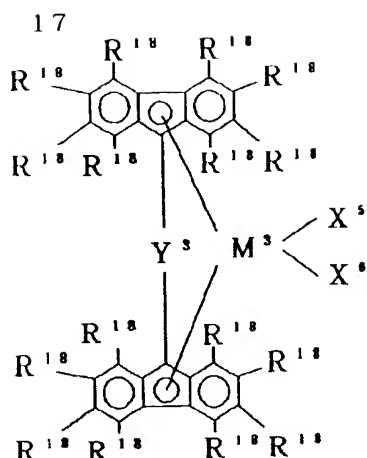
【0027】 Y^2 の具体例としては、メチレン、エチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロヘキシリデン、1,2-シクロヘキシレン、ジメチルシリレン、テトラメチルジシリレン、ジメチルゲルミレン、メチルボリリデン($CH_3-B=$)、メチルアルミリデン($CH_3-Al=$)、フェニルホスフィリデン($Ph-P=$)、フェニルホスホリデン($Ph-PO=$)、1,2-フェニレン、ビニレン($-CH=CH-$)、ビニリデン($CH_2=C=$)、メチルイミド、酸素($-O-$)、硫黄($-S-$)などがあり、これらの中でも、メチレン、エチレン、エチリデン、イソプロピリデンが、合成の容易さ、収率の点で好ましい。 M^2 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示すが、特にハフニウムが好適である。

【0028】前記一般式(II)で表される遷移金属化合物の具体例としては、1,2-エタンジイル(1-(4,7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4,7-ジイソプロピルインデニル)ハフニウムジクロリド、1,2-エタンジイル(9-フルオレニル))(2-(4,7-ジイソプロピルインデニル)ハフニウムジクロリド、イソプロピリデン(1-(4,7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4,7-ジイソプロピルインデニル)ハフニウムジクロリド、1,2-エタンジイル(1-(4,7-ジメチルインデニル))(2-(4,7-ジイソプロピルインデニル)ハフニウムジクロリド、1,2-エタンジイル(9-フルオレニル))(2-(4,7-ジメチルインデニル)ハフニウムジクロリド、イソプロピリデン(1-(4,7-ジメチルインデニル))(2-(4,7-ジイソプロピルインデニル)ハフニウムジクロリドなど、及びこれらの化合物におけるハフニウムをジルコニウム又はチタンに置換したものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。なお、前記一般式(II)で表される遷移金属化合物は、例えば本出願人が先に公開した特願平09-296612号明細書に記載された方法により製造することができる。

(A-3)成分:(A-3)成分は、一般式(III)

【0029】

【化8】



• • • (111)

【0030】〔式中、 R^{18} は同一又は異なっているとしてもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基又は炭素数7～20のアリールアルキル基を示し、隣接する二つの R^{18} は5～8個の炭素原子からなる環を形成してもよく、 R^{18} は珪素原子又はゲルマニウム原子を含有してもよい。 Y^3 は $>SiR^{19}_2$ 又は $>GeR^{19}_2$ (R^{19} は同一又は異なっており、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基又は炭素数7～20のアリールアルキル基であり任意に異原子を含んでもよく、二つの R^{19} は8原子までからなる環状基を形成してもよい。但し、少なくとも4個の炭素原子が二つの R^{19} に含まれる。)を示し、 M^3 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。 X^5 及び X^6 は同一又は異なっており、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-R^{20}$ 、 $-OR^{20}$ 、 $-SR^{20}$ 、 $-NR^{20}_2$ 又は $-PR^{20}_2$ (R^{20} は R^{18} と同じものを示す。)を示す。〕で表される遷移金属化合物である。

【0031】前記一般式(III)において、好ましい R^{18} としては水素原子、炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~3のアルキル基、炭素数3~10、より好ましくは炭素数3~6のシクロアルキル基、炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~3のアルケニル基、炭素数8~10のアリール基、炭素数7~10のアルキルアリール基又は炭素7~10のアリールアルキル基である。アルキル基は、線状、分岐状、環状のいずれであってもよい。好ましい Y^3 は、 $>SiR^{19}_2$ 又は $>GeR^{19}_2$ において、 R^{19} が炭素数1~10、より好ましくは炭素数4~8のアルキル基であるものであり、特にビス(n-ブチル)シランジイル基が好ましい。 M^3 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示すが、特にジルコニウムが好ましい。 X^5 、 X^6 としてはハロゲン原子、 R^{20} がアルキル基であるものが好ましく、特に好ましくは塩素原子又はメチル基である。

*【0032】前記一般式(III)で表される遷移金属化合物の具体例としては、ジメチルシランジイルビス(フルオレニル)チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジエチルシランジイルビス(フルオレニル)チタンジクロリド、ジエチルシランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルシランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジエチルシランジイルビス(フルオレニル)チタンジメチル、ジエチルシランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジエチルシランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジメチル、ジ(n-プロピル)シランジイルビス(フルオレニル)チタンジクロリド、ジ(n-プロピル)シランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(n-プロピル)シランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジ(n-プロピル)シランジイルビス(フルオレニル)チタンジメチル、ジ(n-プロピル)シランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(n-プロピル)シランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジメチル、ジ(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)チタンジクロリド、ジ(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジ(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)チタンジメチル、ジ(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジメチル、メチル(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)チタンジクロリド、メチル(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、メチル(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、メチル(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)チタンジメチル、メチル(n-ブチル)シランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、メチル(n-ブチル)シランジイルビス

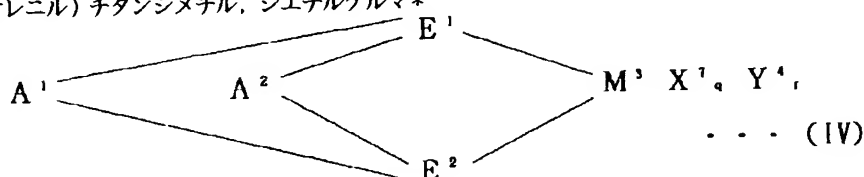
(フルオレニル)ハフニウムジメチル、メチル(n-ヘキシル)シランジイルビス(フルオレニル)チタンジクロリド、メチル(n-ヘキシル)シランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、メチル(n-ヘキシル)シランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、メチル(n-オクチル)シランジイルビス(フルオレニル)チタンジクロリド、メチル(n-オクチル)シランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、メチル(n-オクチル)シランジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジエチルゲルマンジイルビス(フルオレニル)チタンジクロリド、ジエチルゲルマンジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルゲルマンジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジエチルゲルマ*

*ンジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジエチルゲルマンジイルビス(フルオレニル)ハフニウムジメチル、ジエチルシランジイルビス(1-メチルフルオレニル)チタンジクロリド、ジエチルシランジイルビス(1-メチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルシランジイルビス(1-メチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジエチルシランジイルビス(1-メチルフルオレニル)チタンジメチル、ジエチルシランジイルビス(1-メチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジエチルシランジイルビス(1-メチルフルオレニル)ハフニウムジメチルなどが挙げられる。

(A-4)成分:(A-4)成分は、一般式(IV)

【0033】

【化9】



【0034】〔式中、M³ はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示し、E¹ 及びE² はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹ 及びA² を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、X⁷ はσ結合性の配位子を示し、X⁷ が複数ある場合、複数のX⁷ は同じでも異なってもよく、他のX⁷、E¹、E² 又はY⁴ と架橋していてもよい。Y⁴ はルイス塩基を示し、Y⁴ が複数ある場合、複数のY⁴ は同じでも異なってもよく、他のY⁴、E¹、E² 又はX⁷ と架橋していてもよく、A¹ 及びA² は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR'-、-PR'-、-P(O)R'-、-BR'-又は-AIR'-を示し、R' は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。qは1~5の整数で〔(M³の原子価)-2〕を示し、rは0~3の整数を示す。〕で表される遷移金属化合物(以下、二重架橋型錯体と称することがある。)である。

【0035】前記一般式(IV)において、M³ はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示すが、ジルコニウム、ハフニウムが好適である。E¹ 及びE² は上述のように※50

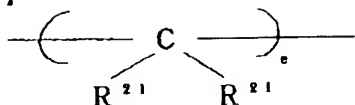
※それぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基(-N<)、ホスフィド基(-P<)、炭化水素基(>CR-、>C<)&及び珪素含有基(>SiR-、>Si<)(但し、Rは水素または炭素数1~20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である)の中から選ばれた配位子を示し、A¹ 及びA² を介して架橋構造を形成している。また、E¹ 及びE² はたがいに同一でも異なってもよい。このE¹ 及びE² としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

【0036】また、X⁷ で示されるσ結合性配位子の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のアミド基、炭素数1~20の珪素含有基、炭素数1~20のホスフィド基、炭素数1~20のスルフィド基、炭素数1~20のアシル基などが挙げられる。このX⁷ が複数ある場合、複数のX⁷ は同じでも異なってもよく、他のX⁷、E¹、E² 又はY⁴ と架橋していてもよい。一方、Y⁴ で示されるルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。このY⁴ が複数ある場合、複数のY⁴ は同じでも異なってもよく、他のY⁴ やE¹、E² 又はX⁷ と架橋していてもよい。次に、A¹ 及びA² で示される架橋基のうち、少なくとも一つは炭素数1以上の炭化水素基からなる架橋基であることが好ましい。このような架橋基としては、例えば一般式

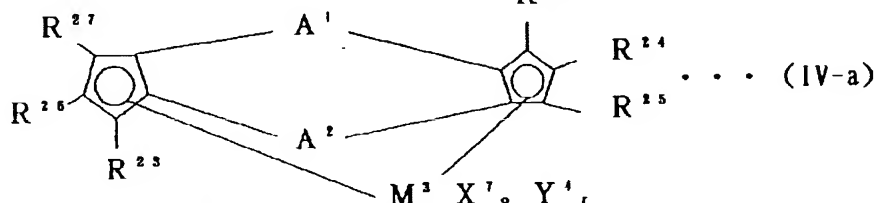
21

【0037】

【化10】



【0038】(R²¹は水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、複数のR²¹は同一でも異なってもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよい。eは1~4の整数を示す。)で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、*



【0040】で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。上記一般式(IV-a)において、 M^3 、 A^1 、 A^2 、 q 及び r は上記と同じである。 X^7 は σ 結合性の配位子を示し、 X^7 が複数ある場合、複数の X^7 は同じでも異なってもよく、他の X^7 又は Y^4 と架橋していてもよい。この X^7 の具体例としては、一般式(IV)の X^7 の説明で例示したものと同じものを挙げることができる。 Y^4 はルイス塩基を示し、 Y^4 が複数ある場合、複数の Y^4 は同じでも異なってもよく、他の Y^4 又は X^7 と架橋していてもよい。この Y^4 の具体例としては、一般式(IV)の Y^4 の説明で例示したものと同じものを挙げることができる。 $R^{22} \sim R^{27}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、 $R^{22} \sim R^{27}$ はたがいに同一でも異なってもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。

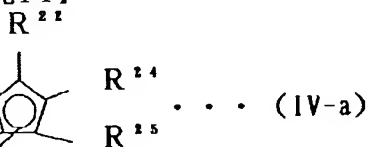
【0041】この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル 40
誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子が
(1, 1') (2, 2') 二重架橋型及び (1, 2')
(2, 1') 二重架橋型のいずれであってもよい。この
一般式(IV)で表される遷移金属化合物の具体例として
は、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) -
ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1,
2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス(イン
デニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - メチレ
ン) (2, 2' - メチレン) - ビス(インデニル)ジル
コニウムジクロリド、(1, 2' - メチレン) (2, 2' - ※50

22

* ビニリデン基 ($\text{CH}_2 = \text{C} =$) などを挙げるができる。これらの中で、メチレン基、エチレン基及びイソプロピリデン基が好適である。この A^1 及び A^2 は、たがいに同一でも異なっていてよい。この一般式 (IV) で表される遷移金属化合物において、 E^1 及び E^2 が置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基である場合、 A^1 及び A^2 の架橋基の結合は、
 (1, 1') (2, 2') 二重架橋型であってもよく、
 (1, 2') (2, 1') 二重架橋型であってもよい。
 c) このような一般式 (IV) で表される遷移金属化合物の中では、一般式 (IV-a)

【0039】

【化 1 1】



※ 1' - メチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジ

クロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) ビス(3-メチル 4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス(3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス(5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス(5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - エチレン) - ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - メチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - メチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - メチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - メチレン) - ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - メチレン) (2, 2' - メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - アロピリデン) (2, 2' - アロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - メチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - エチレン) - ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - メチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - メチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ

10
20
30
40
50

ロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - メチレン) ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - メチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - メチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - メチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - メチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろんこれらに限定されるものではない。

【0042】本発明における重合触媒においては、(A)成分の遷移金属化合物として、好ましくは、前記(A-1)成分(BASF型錯体又はヘキスト型錯体)、(A-2)成分(単架橋型錯体)、(A-3)成分及び(A-4)成分(二重架橋型錯体)の中から選ばれた少なくとも一種が用いられる。一種を用いる場合、アイソタクチック構造のプロピレン系共重合体(I)を製造するときは、(A-1)BASF型錯体、ヘキスト型錯体、(A-2)単架橋型錯体、(A-4)二重架橋型錯体が好ましく、更に好ましくは上記錯体のハフニウム化合物であり、また、アタクチック構造のプロピレン

系共重合体(1)を製造するときは、(A-3)成分が好ましい。二種以上を用いる場合は、特に、ジルコニウム化合物-ハフニウム化合物、ジルコニウム化合物-ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物-ハフニウム化合物の組み合わせが好適である。

【0043】このような組合わせの好適な例としては、単架橋型ジルコニウム錯体-単架橋型ハフニウム錯体、BASF型ジルコニウム錯体-BASF型ハフニウム錯体、ヘキスト型ジルコニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯体、単架橋型ジルコニウム錯体-BASF型ハフニウム錯体、単架橋型ジルコニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯体、BASF型ジルコニウム錯体-単架橋型ハフニウム錯体、ヘキスト型ジルコニウム錯体-単架橋型ハフニウム錯体、BASF型ジルコニウム錯体-二重架橋型ハフニウム錯体、ヘキスト型ジルコニウム錯体-二重架橋型ハフニウム錯体、単架橋型ジルコニウム錯体-二重架橋型ハフニウム錯体、二重架橋型ジルコニウム錯体-二重架橋型ハフニウム錯体、二重架橋型ジルコニウム錯体-BASF型ハフニウム錯体、二重架橋型ジルコニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯体、二重架橋型ジルコニウム錯体-単架橋型ハフニウム錯体、単架橋型ジルコニウム錯体-単架橋型ハフニウム錯体、BASF型ジルコニウム錯体-BASF型ハフニウム錯体、ヘキスト型ジルコニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯体、BASF型ジルコニウム錯体-単架橋型ハフニウム錯体、単架橋型ハフニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯体、BASF型ハフニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯体、ヘキスト型ハフニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯体、BASF型ハフニウム錯体-単架橋型ハフニウム錯体、ヘキスト型ハフニウム錯体-二重架橋型ハフニウム錯体、ヘキスト型ハフニウム錯体-二重架橋型ハフニウム錯体、二重架橋型ハフニウム錯体-単架橋型ハフニウム錯体、二重架橋型ハフニウム錯体-二重架橋型ハフニウム錯体などが挙げられる。

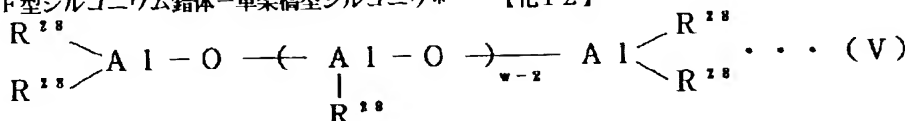
*ム錯体、ヘキスト型ジルコニウム錯体-単架橋型ジルコニウム錯体、BASF型ジルコニウム錯体-二重架橋型ジルコニウム錯体、ヘキスト型ジルコニウム錯体-二重架橋型ジルコニウム錯体、二重架橋型ジルコニウム錯体-単架橋型ジルコニウム錯体、二重架橋型ジルコニウム錯体-二重架橋型ジルコニウム錯体、単架橋型ハフニウム錯体-単架橋型ハフニウム錯体、BASF型ハフニウム錯体-BASF型ハフニウム錯体、ヘキスト型ハフニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯体、BASF型ハフニウム錯体-単架橋型ハフニウム錯体、ヘキスト型ハフニウム錯体-単架橋型ハフニウム錯体、BASF型ハフニウム錯体-二重架橋型ハフニウム錯体、ヘキスト型ハフニウム錯体-二重架橋型ハフニウム錯体、二重架橋型ハフニウム錯体-単架橋型ハフニウム錯体、二重架橋型ハフニウム錯体-二重架橋型ハフニウム錯体などが挙げられる。

【0044】本発明における重合触媒においては、

(B)成分として、(B-1)アルミニウムオキシ化合物、(B-2)前記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物及び(B-3)粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物の中から選ばれた少なくとも一種が用いられる。上記(B-1)成分のアルミニウムオキシ化合物としては、一般式(V)

【0045】

【化12】



【0046】(式中、 R^{28} は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、wは平均重合度を示し、通常2~50、好ましくは2~40の整数である。なお、各 R^{28} は同じで※30※も異なってもよい。)で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式(VI)

【0047】

【化13】

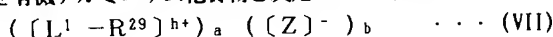
... (VI)

【0048】(式中、 R^{28} 及びwは前記一般式(V)におけるものと同じである。)で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応★

★させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

【0049】これらのアルミニウムオキシ化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。一方、(B-2)成分としては、前記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、特に効率的に重合活性点を形成できるなどの点から、次の一般式(VII)、

(VII)



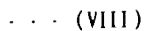


(ただし、 L^2 は M^5 、 R^{30} 、 R^{31} 、 M^6 、 R^{32} 、 C 又は R^{33} 、 M^6 である。)

〔(VII)、(VIII)式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 又は $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオン、すなわち $[M^4 G^1 G^2 \cdots G^f]$ (ここで、 M^4 は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成していてもよい。 f は $[(\text{中心金属} M^4 \text{ の原子価}) + 1]$ の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数(pK_a) が-10以下のプレンステッド酸単独又はプレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 R^{29} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{30} 及び R^{31} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{32} は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{31} はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。 h は $[L^1 - R^{27}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1～3の整数、 a は1以上の整数、 $b = (h \times a)$ である。 M^5 は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 M^6 は、周期律表第7～12族元素を示す。)で表されるものを好適に使用することができる。

【0050】ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニウム、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 N -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 N 、 N -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 p -ブプロモ- N 、 N -ジメチルアニリン、 p -ニトロ- N 、 N -ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

【0051】 R^{29} の具体例としては水素、メチル基、エ*50



*チル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができる。 R^{30} 、 R^{31} の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。 R^{32} の具体例としては、フェニル基、 p -トリル基、 p -メトキシフェニル基などを挙げることができる。 R^{31} の具体例としてはテトラフェニルボルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。また、 M^5 の具体例としては、 Li 、 Na 、 K 、 Ag 、 Cu 、 Br 、 I 、 I_3 などを挙げることができる。 M^6 の具体例としては、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Zn などを挙げることができる。

【0052】また、 $[Z^1]^-$ 、すなわち $[M^4 G^1 G^2 \cdots G^f]$ において、 M^4 の具体例としては B 、 Al 、 Si 、 P 、 As 、 Sb など、好ましくは B 及び Al が挙げられる。また、 G^1 、 $G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、 n -ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -オクチル基、 n -エイコシル基、フェニル基、 p -トリル基、ベンジル基、4- t -ブチルフェニル基、3、5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として p -フルオロフェニル基、3、5-ジフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3、4、5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3、5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素などが挙げられる。

【0053】また、非配位性のアニオンすなわち pK_a が-10以下のプレンステッド酸単独又はプレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン $(CF_3 SO_3)^-$ 、ビス(トリフルオロメタンスルホンニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホンニル)ベンジリアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホンニル)アミド、過塩素酸アニオン $(ClO_4)^-$ 、トリフルオロ酢酸アニオン $(CF_3 CO_2)^-$ 、ヘキサフルオロアンチモンアニオン $(SbF_6)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン $(FSO_3)^-$ 、クロロスルホン酸アニオン $(ClSO_3)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン、5-フッ化アンチモン $(FSO_3 / SbF_5)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素 $(FSO_3 / AsF_5)^-$ 、トリフルオロメタンス

ルホン酸/5 フッ化アンチモン ($\text{CF}_3\text{SO}_3/\text{SbF}_5$) などを挙げることができる。

【0054】このような(B-2)成分の化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(4-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス〔ビス(3, 5-ジトリフルオロメチル)フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルボルフィリンマンガン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(1, 1'-ジメチルフェロセニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸リチウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニ

ル)硼酸ナトリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラフェニルボルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。

【0055】この(B-2)成分である、該(A)成分の遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。(B-3)成分として、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物が用いられる。粘土とは、細かい含水ケイ酸塩鉱物の集合体であって、適量の水を混ぜてこねると可塑性を生じ、乾くと剛性を示し、高温で焼くと焼結するような物質をいう。また、粘土鉱物とは、粘土の主成分をなす含水ケイ酸塩をいう。イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。大部分の粘土鉱物は、イオン交換性層状化合物である。これらは、天然産のものに限らず、人工合成したものであってもよい。イオン交換性層状化合物として、例えば、六方最密パッキング型、アンチモン型、塩化カドミウム型、ヨウ化カドミウム型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等を挙げることができる。

【0056】(B-3)成分の具体例としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、タルク、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、バリゴルスカイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられる。(B-3)成分としては、水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が、0.1ミリリットル/g以上、特に、0.3~5ミリリットル/g以上のものが好ましい。また、粘土中の不純物除去又は構造及び機能の変化という点から、化学処理を施すことも好ましい。ここで、化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理の何れをもさす。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のアルミニウム、鉄、マグネシウム等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす、また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機複合体などを形成し、表面積や層間距離等を変化させることができる。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の嵩高いイオンと置換することによって、層間が拡大された状態の層間物質を得ることもできる。また、主触媒が存在する重合反応場を層間の中に確保することも可能である。

【0057】上記(B-3)成分はそのまを用いてもよいし、新たに水を添加吸着させたものを用いてもよく、あるいは加熱脱水処理したものを用いてもよい。(B-3)成分として、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、最も好ましいものはモンモリロナイトである。(B-3)成分は、シラン系化合物及び、又は有機アルミニウム化合物により処理することが好ましい。この処理により、活性が向上することがある。このシラン系化合物としては、例えば、トリメチルシリルクロリド、トリエチルシリルクロリド、トリイソプロピルシリルクロリド、tert-ブチルジメチルシリルクロリド、tert-ブチルジフェニルシリルクロリド、フェネチルジメチルシリルクロリド等のトリアルキルシリルクロリド類、ジメチルシリルジクロリド、ジエチルシリルジクロリド、ジイソプロピルシリルジクロリド、ビスジフェネチルシリルジクロリド、メチルフェネチルシリルジクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、ジメチルシリルジクロリド、ジトリルシリルジクロリド等のジアルキルシリルジクロリド類、メチルシリルトリクロリド、エチルシリルトリクロリド、イソプロピルシリルトリクロリド、フェニルシリルトリクロリド、メチルシリルトリクロリド、トリルシリルトリクロリド、フェネチルシリルトリクロリド等のアルキルシリルトリクロリド類、及び上記クロリドの部分を書他のハロゲン元素で置き換えたハライド類、ビス(トリメチルシリル)アミン、ビス(トリエチルシリル)アミン、ビス(トリイソプロピルシリル)アミン、ビス(ジメチルエチルシリル)アミン、ビス(ジエチルメチルシリル)アミン、ビス(ジメチルフェニルシリル)アミン、ビス(ジメチルトリルシリル)アミン、ビス(ジメチルメチルシリル)アミン、N、N-ジメチルアミノトリメチルシラン、(ジエチルアミノ)トリメチルシラン、N-(トリメチルシリル)イミダゾール等のシリルアミン類、パーアルキルポリシロキシポリオール類の慣用名で称せられるポリシラノール類、トリス(トリメチルシロキシ)シラノール等のシラノール類、N、O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)尿素、トリメチルシリルジフェニル尿素等のシリルアミド類、1,3-ジクロロテトラメチルジシロキサン等の直鎖状シロキサン類、ペンタメチルシクロペンタンシロキサン等の環状シロキサン類、ジメチルジフェニルシラン、ジエチルジフェニルシラン、ジイソプロピルジフェニルシラン等のテトラアルキルシラン類、トリメチルシラン、トリエチルシラン、トリイソプロピルシラン、トリtert-ブチルシラン、トリフェニルシラン、トリトリルシラン、トリメチルシラン、メチルジフェニルシラン、ジナフチルメチルシラン、ビス(ジフェニル)メチルシラン等のトリアルキルシラン類、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素等の無機ケイ素

化合物が挙げられる。これらのうち、好ましくはシリルアミン類であり、より好ましくはトリアルキルシランクロリド類である。シラン系化合物は、これらの内から一種類用いてもよいが、場合によっては二種類以上を任意に組み合わせることも可能である。

【0058】さらに、(B-3)成分の処理に用いる有機アルミニウム化合物としては特に制限はないが、例えば、後述する一般式(IX)と同様の式で表されるアルキル基含有アルミニウム化合物、上記一般式(V)で表される直鎖状アルミノキサン又は上記一般式(VI)で表される環状アルミノキサンもしくは環状アルミノキサンの会合体を好ましく用いることができる。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリネオブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムヒドロキシド、ジエチルアルミニウムヒドロキシド等のハロゲン、アルコキシ基あるいは水酸基含有のアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等の水素原子含有のアルキルアルミニウム、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等のアルミノキサン等であり、これらのうち、特にトリメチルアルミニウムあるいはトリイソブチルアルミニウムが好ましい。

(B-3) 成分の処理に用いる有機アルミニウム化合物は、これらの内から一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

30 【0059】(B-3)成分の処理に用いるシラン系化合物及び有機アルミニウム化合物の使用割合については特に制限はないが、(B-3)成分が粘土または粘土鉱物の場合は、(B-3)成分中の水酸基1モルに対し、シラン系化合物中のケイ素原子が通常0.1~10000モル、好ましくは0.5~10000モルとなる割合で、また有機アルミニウム化合物を用いる場合は、有機アルミニウム化合物中のアルミニウム原子が通常0.1~10000モル、好ましくは0.5~10000モルとなる割合で用いられる。また、(B-3)成分が粘土又は粘土鉱物以外の場合は、(B-3)成分1gに対し、シラン系化合物中のケイ素原子が0.001~100gとなる割合で、また有機アルミニウム化合物を用いる場合は、有機アルミニウム化合物中のアルミニウム原子が0.001~100gとなる割合で用いることが好ましい。上記の割合の範囲外では重合活性が低下することがある。

40

(B-3) 成分の処理は、窒素等の不活性気体中あるいはペンタン、ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素中で行ってもよい。さらに、この処理は、重合温度下で行うことができることはもちろん、 -30°C から使用溶媒の沸点の間、特に室温から使用溶媒の沸点の間で行

うことが好ましい。

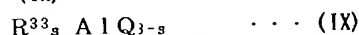
【0060】本発明における重合触媒においては、この(B)成分として、(B-1)成分、(B-2)成分、(B-3)成分を単独で用いてもよく、また、これらを組み合わせて用いてもよい。この予備重合触媒における

(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合は、

(B)触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは $1:1 \sim 1:10^6$ 、より好ましくは $1:10 \sim 1:10^4$ の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは $10:1 \sim 1:100$ 、より好ましくは $2:1 \sim 1:100$ の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、(B-3)化合物として粘土又は粘土鉱物を用いた場合、

(A)触媒成分と(B)触媒成分中の水酸基のモル比で好ましくは $1:0.1 \sim 1:100000$ 、より好ましくは $1:0.5 \sim 1:10000$ の範囲が望ましい。さらに、(B-3)化合物としてイオン交換性層状化合物を用いた場合、(A)触媒成分と(B)触媒成分の使用割合は、重量比で好ましくは $1:1 \sim 1:100000$ である。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。

【0061】重合触媒は、前記の(A)成分及び(B)成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、(A)成分及び(B)成分と共に(C)有機アルミニウム化合物を含有するものであってもよい。ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式



(式中、 R^{33} は炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基、Qは水素原子、炭素数 $1 \sim 20$ のアルコキシ基、炭素数 $6 \sim 20$ のアリール基又はハロゲン原子を示し、sは $1 \sim 3$ の整数である。但し、複数の R^{33} は同一でも異なってもよい。)で示される化合物又はアルミノキサンが用いられる。

【0062】前記一般式(IX)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。前記(A)触媒成分と(C)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは $1:1 \sim 1:2000$ 、より好ましくは $1:5 \sim 1:1000$ 、さらに好

ましくは $1:10 \sim 1:500$ の範囲が望ましい。該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

【0063】本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、セピオライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 、 Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

【0064】一方、上記以外の担体として、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ などのマグネシウム化合物などで代表される一般式 $MgR^{34}_xX^y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 R^{34} は炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、炭素数 $1 \sim 20$ のアルコキシ基又は炭素数 $6 \sim 20$ のアリール基、 X^y はハロゲン原子又は炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基を示し、xは $0 \sim 2$ 、yは $0 \sim 2$ で、かつ $x+y=2$ である。各 R^{34} 及び各 X^y はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。また、有機担体としては、ポリスチレン、置換ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げるができる。ここで用いられる担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OC_2H_5)$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常 $1 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu m$ 、より好ましくは $20 \sim 100 \mu m$ である。粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し高密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 m^2/g$ 、好ましくは $50 \sim 500 m^2/g$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 cm^3/g$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 cm^3/g$ である。比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えば、BET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる(ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第60巻、第309ページ(1983年)参照)。

【0065】さらに、上記担体は、通常 $120 \sim 1000^\circ C$ 、好ましくは $140 \sim 800^\circ C$ で焼成して用いるこ

とが望ましい。触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A)触媒成分及び(B)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(A)触媒成分及び

(B)触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。該担体に、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば①(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と(A)成分及び/又は(B)成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④(A)成分又は(B)成分を担体に担持させたのち、(B)成分又は(A)成分と混合する方法、⑤(A)成分と(B)成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥(A)成分と(B)成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。なお、上記④、⑤及び⑥の反応において、(C)成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

【0066】また、本発明においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記(C)成分の有機アルミニウム化合物を加え、原料単量体を常圧 $\sim 20\text{ kg/cm}^2$ 加えて、 $-20\sim 200^\circ\text{C}$ で1分 ~ 10 時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。本発明においては、前記化合物(B-1)成分と担体との使用割合は、好ましくは $1:0.5\sim 1:1000$ 、より好ましくは $1:1\sim 1:500$ とするのが望ましく、(B-2)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $10^{-7}:1\sim 10^{-2}:1$ 、より好ましくは $10^{-5}:1\sim 10^{-3}:1$ とするのが望ましい。また、(B-3)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:10\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:1000$ とするのが望ましい。さらに(A)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:5\sim 1:100000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:10000$ とするのが望ましい。

【0067】該(B)成分〔(B-1)成分、(B-2)成分又は(B-3)成分〕と担体との使用割合、又は(A)成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された重合用触媒の平均粒径は、通常 $2\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 150\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20\sim 100\mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ である。平均粒径

が $2\mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $200\mu\text{m}$ を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると活性が低下することがあり、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、該触媒において、担体 100 g 中の遷移金属量は、通常 $0.05\sim 10\text{ g}$ 、特に $0.1\sim 2\text{ g}$ であることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

【0068】プロピレン系グラフト共重合体(II)を製造する場合は、重合触媒として、末端に二重結合を形成しないようなものを、前記重合触媒の中から選び用いるのが望ましい。また、重合触媒としては、上述した重合触媒のほかに、チタン、マグネシウム及び電子供与性化合物からなる固体触媒成分、有機アルミニウム化合物並びに第三成分としての電子供与性化合物からなる重合触媒(以下、単にチタン-マグネシウム系触媒ということがある)を用いることができる。ここで、固体触媒成分は、少なくとも(a)チタン化合物と(b)マグネシウム化合物と(c)電子供与性化合物とからなるものである。(a)成分として用いられるチタン化合物としては、例えば一般式 $\text{TiX}^{\text{R}}_t(\text{OR}^{\text{R}})^{4-t}$ (式中、 X^{R} はハロゲン原子、 R^{R} は炭素数 $1\sim 10$ の炭化水素基、 t は $0\sim 4$ の整数を示す。 OR^{R} が複数存在する場合、各 R^{R} は同一でも異なってもよい。)で表される化合物を挙げることができる。このようなチタン化合物の例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ n -プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ n -ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタンなどのテトラアルコキシチタン、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどのテトラハロゲン化チタン、メトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリクロリド、プロポキシチタニウムトリクロリド、 n -ブトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリプロミドなどのトリハロゲン化モノアルコキシチタン、ジメトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジクロリド、ジプロポキシチタニウムジクロリド、ジ n -ブトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジプロミドなどのジハロゲン化ジアルコキシチタン、トリメトキシチタニウムクロリド、トリエトキシチタニウムクロリド、トリプロポキシチタニウムクロリド、トリ n -ブトキシチタニウムクロリドなどのモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどが挙げられるが、これらの中で高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好適である。またこれらのチタン化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0069】また、上記固体触媒成分における(b)成分のマグネシウム化合物としては、例えば一般式 $MgR^{36}R^{37}$ (式中、 R^{36} 及び R^{37} は、それぞれハロゲン原子、炭化水素基又はOR基(R は炭化水素基)を示し、それらはたがいに同一であっても異なってもよい。)で表される化合物を挙げることができる。上記一般式において、 R^{36} 及び R^{37} のうちのハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられる。また、 R^{36} 及び R^{37} のうちの炭化水素基や R で示される炭化水素基としては、例えば炭素数1~12のアルキル基、炭素数5~12のシクロアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数7~12のアラルキル基などが挙げられる。

【0070】このようなマグネシウム化合物の例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジシクロヘキシルマグネシウム、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジヘキソキシマグネシウム、ジオクトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジシクロヘキソキシマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、ヘキシルマグネシウムクロリド、イソブチルマグネシウムクロリド、tert-ブチルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムクロリド、ベンジルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムヨージド、エトキシマグネシウムクロリド、ブトキシマグネシウムクロリド、ヘキソキシマグネシウムクロリド、フェノキシマグネシウムクロリド、エトキシマグネシウムブロミド、ブトキシマグネシウムブロミド、エトキシマグネシウムヨージド、マグネシウムジクロリド、マグネシウムジブロミド、マグネシウムジヨージドなどが挙げられる。

【0071】上記マグネシウム化合物は、金属マグネシウム又はその他のマグネシウム化合物から調製することもできる。このような方法の例としては、金属マグネシウムにハロゲン化合物及び一般式 $X_nM(OR^{38})_{m-n}$

(式中、 X は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20の炭化水素基、 M はホウ素、炭素、アルミニウム、珪素又はリン原子、 R^{38} は炭素数1~20の炭化水素基、 m は M の原子価、 n は0以上 m 未満の整数を示す。 X が複数ある場合、各 X は同一であっても異なってもよい、また OR^{38} が複数ある場合、各 OR^{38} は同一であっても異なってもよい。)で表されるアルコキシ基含有化合物とハロゲン化合物を接触させる方法が挙げられる。この一般式において、 X のうちの炭素数1~20の炭素水素基及び R^{38} で示される炭素数1~20の炭素水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イ

ソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基などの炭素数1~20のアルキル基、シクロヘキシル基などの炭素数5~20のシクロアルキル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基などの炭素数2~20のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基などの炭素数6~20のアリール基、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基などの炭素数7~20のアラルキル基などが挙げられる。これらの中で、特に炭素数1~10のアルキル基が好ましい。

【0072】また、他の例としては、一般式 $Mg(OR^{39})_2$ (式中、 R^{39} は炭素数1~20の炭化水素基を示し、2つの OR^{39} は同一であっても異なってもよい。)で表されるマグネシウムアルコキシ化合物にハロゲン化合物を接触させる方法が挙げられる。上記一般式において、 R^{39} で示される炭素数1~20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基などの炭素数1~20のアルキル基、シクロヘキシル基などの炭素数5~20のシクロアルキル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基などの炭素数2~20のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基などの炭素数6~20のアリール基、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基などの炭素数7~20のアラルキル基などが挙げられる。これらの中で、特に炭素数1~10のアルキル基が好ましい。これらの方法におけるハロゲン化合物の例としては、四塩化珪素、四臭化珪素、四塩化錫、四臭化錫、塩化水素などが挙げられるが、これらの中で、特に四塩化珪素が好ましい。この(b)成分のマグネシウム化合物は、単独で用いても二種以上を組み合わせ用いてもよく、また、シリカ、アルミナ、ポリスチレンなどの支持体に担持して用いてもよいし、さらにはハロゲン化合物などとの混合物として用いてもよい。

【0073】さらに、上記固体触媒成分における(c)成分の電子供与性化合物としては、例えばアルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、有機酸類、さらには有機酸や無機酸のエステル類、モノエーテル、ジエーテル、ポリエーテルなどのエーテル類などの含酸素電子供与体、アンモニア、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類などの含窒素電子供与体などが挙げられるが、これらの中で多価カルボン酸のエステル化合物、特に芳香族ジカルボン酸のジエステル誘導体が好ましい。ここで、芳香族ジカルボン酸のジエステル誘導体は、エステル部の有機基が直鎖状、分岐状、環状の脂肪族炭化水素基であるものが好ましい。

【0074】このようなものとしては、例えばフタル酸；ナフタレン-1，2-ジカルボン酸；ナフタレン-2，3-ジカルボン酸；5，6，7，8-テトラヒドロナフタレン-1，2-ジカルボン酸；5，6，7，8-テトラヒドロナフタレン-2，3-ジカルボン酸；イン

ダン 4, 5 ジカルボン酸; インダン 5, 6 ジカルボン酸などのメチル; エチル; n-プロピル; イソプロピル; n-ブチル; イソブチル; t-ブチル; n-ペンチル; 1-メチルブチル; 2-メチルブチル; 3-メチルブチル; 1, 1-ジメチルプロピル; 1-メチルペンチル; 2-メチルペンチル; 3-メチルペンチル; 4-メチルペンチル; 1-エチルブチル; 2-エチルブチル; 3-エチルブチル; n-ヘキシル; シクロヘキシル; n-ヘプチル; n-オクチル; n-ノニル; 2-メチルヘキシル; 3-メチルヘキシル; 4-メチルヘキシル; 2-エチルヘキシル; 3-エチルヘキシル; 4-エチルヘキシル; 2-メチルペンチル; 3-メチルペンチル; 2-エチルペンチル; 3-エチルペンチルなどのジアルキルエステルが挙げられる。これらの中で、特にフタル酸ジエステル誘導体が好適であり、またエステル部の有機基が炭素数4以上の直鎖状又は分岐状のアルキル基であるものが好適である。この具体例としては、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジエチルを挙げることができる。

【0075】この(c)成分の電子供与性化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明で用いられるチタン-マグネシウム系触媒における固体触媒成分は、前記(a)成分のチタン化合物と(b)成分のマグネシウム化合物と(c)成分の電子供与性化合物とを接触させることによって調製することができる。この際、電子供与性化合物は、マグネシウム原子に対するモル比が、通常0.01~1.0、好ましくは0.05~1.0になるように接触させるのが有利であり、また、チタン化合物は、マグネシウム原子に対するモル比が、通常0.5~1.00、好ましくは1~5.0になるように接触させるのが有利である。接触温度は特に制限はないが、通常-20~200℃、好ましくは20~150℃の範囲で選定される。また、接触時間は接触温度などにより左右され、一概に定めることはできないが、通常は1分~24時間、好ましくは10分~6時間程度である。なお、接触手順については特に制限はなく、様々な手順で行うことができる。

【0076】各成分を接触後、炭化水素などの不活性溶剤を用いて固体触媒成分を洗浄してもよい。また、接触の際に、炭化水素などの不活性溶剤で希釈してもよい。また、チタン化合物の接触、反応を2回以上行い、触媒担体としての役割をするマグネシウム化合物に十分担持させるのがよい。このようにして調製された固体触媒成分は、乾燥状態で保存してもよく、また炭化水素などの不活性溶剤中で保存してもよい。また、上記固体触媒成分は、(a)成分、(b)成分及び(c)成分に加えて、場合により(d)成分として、例えば一般式 $R^{40}aR^{41}bSi(OR^{42})_{4-a-b}$ (式中、 R^{40} 、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ炭素数1~20の炭化水素基を示し、それらは同一でも異なっていてよく、a及びbは、それ

ぞれ1又は2を示し、それらの合計は3以下である。)で表される有機珪素化合物を用いることもできる。ここで、上記一般式中の R^{40} 、 R^{41} 及び R^{42} で示される炭素数1~20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基などの直鎖状炭化水素基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基などの分岐状炭化水素基、あるいは環状炭化水素基、ビニル基、アリール基などが挙げられる。この環状炭化水素基の例としては、シクロペンチル基; 2-メチルシクロペンチル基; 3-メチルシクロペンチル基; 2-エチルシクロペンチル基; 2-n-プロピルシクロペンチル基; 2, 3-ジメチルシクロペンチル基; 2, 4-ジメチルシクロペンチル基; 2, 5-ジメチルシクロペンチル基; 2, 3-ジエチルシクロペンチル基; 2, 4-ジエチルシクロペンチル基; 2, 5-ジエチルシクロペンチル基; 2, 3, 4-トリメチルシクロペンチル基; 2, 3, 5-トリメチルシクロペンチル基; 2, 3, 4-トリエチルシクロペンチル基; テトラメチルシクロペンチル基; テトラエチルシクロペンチル基; シクロヘキシル基; 2-メチルシクロヘキシル基; 3-メチルシクロヘキシル基; 4-メチルシクロヘキシル基; 2-エチルシクロヘキシル基; 2-n-プロピルシクロヘキシル基; 2, 3-ジメチルシクロヘキシル基; 2, 4-ジメチルシクロヘキシル基; 2, 5-ジメチルシクロヘキシル基; 2, 6-ジメチルシクロヘキシル基; 2, 3-ジエチルシクロヘキシル基; 2, 4-ジエチルシクロヘキシル基; 2, 5-ジエチルシクロヘキシル基; 2, 6-ジエチルシクロヘキシル基; 2, 3, 4-トリメチルシクロヘキシル基; 2, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル基; 2, 3, 6-トリメチルシクロヘキシル基; 2, 4, 5-トリメチルシクロヘキシル基; 2, 4, 6-トリメチルシクロヘキシル基; 2, 3, 4-トリエチルシクロヘキシル基; 2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロヘキシル基; 2, 3, 4, 6-テトラメチルシクロヘキシル基; 2, 3, 5, 6-テトラメチルシクロヘキシル基; 2, 3, 4, 5-テトラエチルシクロヘキシル基; ペンタメチルシクロヘキシル基; ペンタエチルシクロヘキシル基などが挙げられる。

【0077】また、 R^{40} 、 R^{41} 及び OR^{42} が、それぞれ複数ある場合、各 R^{40} は同一でも異なっていてよく、また各 R^{41} は同一でも異なっていてよい。さらに、各 OR^{42} は同一でも異なっていてよい。このような有機珪素化合物の例としては、ジ-t-ブチルジメトキシシラン、t-ブチルエチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-エチルシクロペンチル)ジメトキシシラ

ン、ジ(2,3ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、 α -ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、プロピルトリアロポキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、 α -ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ α -ブチルジメトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチル α -ブチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリプロピルメトキシシラン、トリアイソプロピルメトキシシラン、トリブチルメトキシシラン、トリアイソブチルメトキシシランなどのアルキルアルコキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシランなどのシクロアルキルアルコキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどのフェニルアルコキシシランを挙げることができる。また、メチルシクロペンチルジメトキシシラン、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、 α -ブチルシクロペンチルジメトキシシラン、 α -ブチルシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロペンチルシクロヘキシルジメトキシシランなども挙げることができる。これらの中では、ジシクロペンチルジメトキシシラン、 α -ブチルシクロペンチルジメトキシシラン、ジ α -ブチルジメトキシシランなどが好適である。この(d)成分の有機珪素化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0078】ところで、上記チタン-マグネシウム系触媒は、上述したような固体触媒成分、有機アルミニウム化合物並びに第三成分としての電子供与性化合物からなるものであるが、ここで有機アルミニウム化合物としては、前述した(C)成分としての有機アルミニウム化合物、例えば一般式(IX)で表される有機アルミニウム化合物などを挙げることができる。さらに、第三成分としての電子供与性化合物については、前述した固体触媒成分における(c)成分の電子供与性化合物と同様な化合物を挙げることができる。

【0079】本発明のプロピレン系共重合体(I)は、プロピレン系グラフト共重合体(II)の前駆体でもあって、反応工程(1)、すなわち、前記重合触媒の存在

下、前述のプロピレンとジオレフィンとを重合させる工程により得られる。この際、重合触媒としては、共重合体中に観測されるビニル基と炭素-炭素二重結合の総和と極限粘度の積関係などが特定されたプロピレン系共重合体(I)が得られるように、前述した重合触媒の中から適宜選択して用いられる。この反応工程(1)においては、ジオレフィンをを用いることにより、炭素-炭素不飽和基の導入と橋かけ反応を起こさせ、さらにはジオレフィン由来の炭素-炭素二重結合残基を有し、またオレフィン活性末端に由来する末端ビニル基などの不飽和基の生成反応を進行させる。プロピレンとジオレフィンとの仕込み割合については、ジオレフィン/プロピレンモル比が、通常 $1/10^6 \sim 10^2/1$ 、好ましくは $1/10^4 \sim 10/1$ の範囲になるように両成分が用いられる。この反応工程(1)におけるモノマー成分と触媒成分との割合は、モノマー成分/(A)触媒成分モル比が通常 $10^7/1 \sim 10/1$ 、好ましくは $10^5/1 \sim 10^2/1$ になるように選ばれる。また、重合圧力は、通常常圧 $\sim 30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の範囲で選ばれ、重合温度は触媒活性が損なわれない範囲で高い方が好ましく、通常 $-100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $10 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲で選ばれる。【0080】このようにして得られた本発明のプロピレン系共重合体(I)は、プロピレンに由来する単位とジオレフィンに由来する単位とからなる長鎖分岐状共重合体であって、重量平均分子量が $1500 \sim 50000$ 、好ましくは $2000 \sim 40000$ 、より好ましくは $3000 \sim 35000$ の範囲にある。なお、本発明のプロピレン系共重合体(I)は、重量平均分子量が比較的に低い場合であっても、プロピレン等のモノマーのグラフト重合によって、充分高分子量のグラフト共重合体とすることができる。なお、この重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)により測定したポリエチレン換算の分子量である。該共重合体(I)におけるジオレフィンに由来する単位含有量は0モル%を超え、20モル%以下、好ましくは0.1~18モル%、より好ましくは0.2~16モル%の範囲にあることが必要である。この含有量が0モル%では橋かけ反応やペンダント不飽和残基量が少なく、後述の反応工程(2)におけるグラフト効率が低い。また20モル%を超えると架橋反応が過度に起こり、不融化する傾向がみられる。

【0081】該プロピレン系共重合体(I)においては、プロピレンに由来するビニル基とジオレフィンに由来する炭素-炭素二重結合の和[C](モル%)と 135°C 、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g)との積が

$$0.01 \leq [\eta] \cdot [C] \leq 5$$

を満足することが必要である。この $[\eta] \cdot [C]$ が0.01未満では、次のグラフト反応における実質的な反応

点が少なく、また共重合したジオレフィン由来の炭素-炭素二重結合も架橋反応により消失してしまっている可能性が高い。従って、次のグラフト反応を行ったとしても、十分な溶融流動の活性化エネルギーを示さず、また相溶化剤として使用することもできない。一方、 $[\eta] \cdot [C]$ が5を超えると、グラフト反応における実質上の反応点数が多量に存在するために、ゲル等が発生し、好ましくない。このような観点から、好ましくは

$$0.015 \leq [\eta] \cdot [C] \leq 4.5$$

より好ましくは

$$0.018 \leq [\eta] \cdot [C] \leq 4$$

特に好ましくは

$$0.02 \leq [\eta] \cdot [C] \leq 3.5$$

の範囲である。

【0082】ここで、上記プロピレン系共重合体(I)に存在するプロピレン由来の末端ビニル基、ジオレフィン由来の炭素-炭素二重結合は、次のようにして算出することができる。

(1) ジオレフィンが直鎖又は分岐の非環式ジエン化合物を用いた場合

次のような方法で赤外線吸収スペクトルの測定結果に基づいて算出する。すなわち、プロピレン系共重合体

(I) を熱プレスにより厚さが約100 μ mのフィルムとし、赤外線分光光度計にて、907 cm^{-1} におけるピークの透過率を測定し、文献記載の方法〔「高分子分析ハンドブック」日本分析化学会編、240頁参照〕に基づいて以下の式から求める。

$$[C] = 1.14 \times \log(I_0/I) \times (1/(D \times T))$$

式中、各記号は次の内容を示す。

[C] ; 末端ビニル基とジオレフィン由来の炭素-炭素二重結合の個数(個/1000炭素)

I_0 ; ベースラインの透過率

I ; 907 cm^{-1} の透過率

D ; 重合体の密度(g/cm^3)

T ; フィルムの厚さ(mm)

(2) ジオレフィンが上記(1)以外のものを用いた場合

末端ビニル基と、ジオレフィン由来の α -オレフィン性炭素-炭素二重結合は上記(1)のようにして算出できる。それ以外の炭素-炭素二重結合は、核磁気共鳴スペクトルの測定により通常の方法により、主鎖の炭素原子1000個当たり、すなわちモノマー繰返し単位500個当たりの個数として算出する。このようにして算出した測定値の和を[C]とする。極限粘度 $[\eta]$ は、温度135℃、デカリン溶媒中で測定し、ハギンスの式を用いて算出した。なお、ハギンス定数は0.35とした。

【0083】また、本発明のプロピレン系共重合体

(1) は、示差走査型熱量計(DSC)による測定において、融点を示さないか又は特定の融点範囲にあっても

よい。融点を示さないプロピレン系共重合体(1)は、プロピレン連鎖の立体規則性を示さないアタクチック構造のものである。また、特定の融点範囲を示すプロピレン系共重合体(1)は、プロピレン連鎖の立体規則性がアイソタクチック構造のものである。アタクチック構造、アイソタクチック構造の選択は、耐熱性や柔軟性の観点から要求に応じて行うことができる。耐熱性が要求される場合は、アイソタクチック構造が有利であり、示差走査型熱量計(DSC)で測定した融点が50~165℃の範囲にあることが好ましい。50℃未満では十分な耐熱性が発現せず、165℃を超えるのは未だ技術的に困難である。この融点は以下のようにして測定する。すなわち、示差走査型熱量計(パーキンエルマー社製DSC7)を用いて、あらかじめ試料10mgを窒素雰囲気下230℃で3分間溶融した後、10℃/分で0℃まで降温する。更にこの温度で3分間保持した後、10℃/分で昇温させて得られた融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップを融点とした。また、本発明のプロピレン系共重合体(I)は、プロピレンを除く炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン系単量体由来する単位の含有量が、全体の50モル%以下、好ましくは0~40モル%である。ここで、50モル%を超えると共重合体中のビニル基含有量が低下し、グラフト効率を低下せしめるという問題がある。

【0084】一方、本発明のプロピレン系グラフト共重合体(II)は、反応工程(2)、すなわち、前記反応工程(1)で得られたプロピレン系共重合体(I)に前記重合触媒の存在下、さらに炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン系単量体の少なくとも1種を共重合(グラフト重合)させる工程により、得られる。なお、プロピレン系共重合体(I)を分離せず、反応工程(1)と(2)とを連続して行う場合には、重合触媒を新たに加えなくてもよい。ここで、プロピレン系共重合体(I)と共重合(グラフト重合)させるモノマーとしては、前述の如く、炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン系単量体の少なくとも1種であるが、その中でプロピレンが最も好ましい。なお、この炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン系単量体の具体例については、すでにプロピレン系共重合体(I)の説明で言及したものと同様である。

【0085】ところで、本発明のプロピレン系グラフト共重合体(II)におけるプロピレン系重合体(I)セグメントの含有量は、0.01~80重量%、好ましくは0.1~70重量%、より好ましくは0.5~65重量%の範囲にあるのが望ましい。この含有量が80重量%を超えるとグラフト部が少なく、目的とする加工特性が得られないし、また、0.01重量%未満では目的とする加工特性が得られない。また、このプロピレン系グラフト共重合体(II)は、沸騰キシレン不溶物が1%以下、好まし

くは0.8%以下であり、またゲルを実質的に含有しないものである。ここで、沸騰キシレン不溶部とは、ソックスレー抽出法により、微細化したプロピレン系グラフト共重合体をキシレンで8時間抽出し、濾紙上に残存した残存物の重量の百分率で表される。さらに、反応工程〔2〕で生成した共重合体連鎖は、 ^{13}C -NMR構造解析の結果、高度のランダム性を有する。融点とモノマー含量との関係は、従来のプロピレン系共重合体と異なり、少量のモノマー含有量で融点の低下割合が大きい。

【0086】本発明においては、上記プロピレン系共重合体(I)及びプロピレン系グラフト共重合体(II)を、より熱安定性に優れたものにするために、水素添加処理することもできる。本発明においては、好ましいプロピレン系グラフト共重合体(II)として、プロピレンに由来する単位の含有量が、60~99.99モル%のプロピレン系グラフト共重合体であって、密度が、 $0.80 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、かつ結晶化エンタルピーが 20 J/g 以上であるものを挙げることができる。該密度は、1-ブテンや1-オクテンなどの α -オレフィンに由来する単位の含有量、プロピレン系共重合体(I)の密度や含有量によって、前記範囲を広い範囲にわたってコントロールすることができる。該結晶化エンタルピーはモノマー単位含有量の増加により低下し、また、プロピレン系共重合体(I)の結晶性の有無、その程度及び共重合体(I)の含有量によってコントロールすることができる。なお、この結晶化エンタルピーは、 190°C でプレスしたシートを 150°C で5分間溶解した後、 10°C/分 の速度で -50°C まで降温したときにみられる結晶化の発熱ピークを示差走査熱量計により測定し、結晶化ピークの面積より算出した値である。

【0087】また、本発明のプロピレン系グラフト共重合体(II)は、溶融流動の活性化エネルギー(Ea)が $8 \sim 25 \text{ kcal/mol}$ の範囲にあり、かつ熱重量分析によって得られる空気中での5%重量減少温度が 300°C 以上、好ましくは 310°C 以上であるものが望ましい。該溶融流動の活性化エネルギー(Ea)については、任意にコントロールすることによって、射出成形からブロー成形、フィルム成形まで、加工特性を付与できるのでEaは極めて重要な指標である。なお活性化エネルギー(Ea)は、次のようにして算出することができる。すなわち、測定温度 150°C 、 170°C 、 190°C 、 210°C 、 230°C における動的粘弾性の周波数依存性($10^{-2} \sim 10^2 \text{ rad/sec}$)を測定し、 170°C を基準温度にして、温度・時間換算則を用い、それぞれの温度における G' 、 G'' のシフトファクターと絶対温度の逆数からアレニウス式により活性化エネルギー(Ea)が算出される。

【0088】また、熱安定性については、一般に炭素-

炭素不飽和基を有する重合体は熱安定性が低く、成形加工性に劣り、さらに耐候性も低下し、複雑な添加剤処方が必要であるが、本発明のプロピレン系グラフト共重合体(II)では、5%重量減少温度が 300°C 以上、好ましくは 305°C 以上のものが得られ、前記問題点を解決することができる。なお、5%重量減少温度は、空気流量 300 mL/分 で 10°C/分 の速度で昇温した際の5%重量減少時の温度である。上記プロピレン系共重合体(I)は、ほぼ同等の重量平均分子量を示すプロピレン単重合体に比べて、溶融流動の活性化エネルギー(Ea)が充分に改善されており、加工特性に優れている。

【0089】本発明のプロピレン系共重合体(I)及びプロピレン系グラフト共重合体(II)は、他の熱可塑性樹脂に混合して用いることができる。他の熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、縮合系高分子重合体、付加重合系高分子重合体などが挙げられる。該ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリ-3-メチル-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、モノマー成分として1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテンなどを用いて得られる直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン系アイオノマー、ポリプロピレンなどが挙げられる。ポリスチレン系樹脂の具体例としては、汎用ポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン(ゴム変性)などが挙げられる。縮合系高分子重合体の具体例としては、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ナイロン6、ナイロン6・6などのポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂などが挙げられる。付加重合系高分子重合体としては、例えば極性ビニルモノマーから得られた重合体やジエン系モノマーから得られた重合体、具体的にはポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ジエン鎖を水添したジエン系重合体、さらには熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂の中でポリオレフィン系樹脂が好適である。

【0090】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

50 実施例1

プロピレン/1, 9-デカジエン共重合体(プロピレン系共重合体(I))の製造

1.4リットルステンレス鋼製耐圧オートクレーブを乾燥・窒素置換した後、これに脱水トルエン400ミリリットル、1, 9-デカジエン15ミリモル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、メチルアルミノキサン5ミリモルを投入し、500rpmで攪拌を開始し、反応系の温度を60℃とした。次に、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ハフニウムジクロリド[Et₂(Ind)₂HfCl₂]のトルエン溶液をハフニウム原子換算で10マイクロモル添加した。これにプロピレンを3kg/cm²Gで連続的に供給し、240分間共重合を実施した。反応終了後、未反応プロピレンを脱圧により除去し、大量のメチルアルコール中に反応混合物を投入して触媒を失活し、分離乾燥処理してプロピレン/1, 9-デカジエン共重合体37.4gを得た。この共重合体について、評価を行ったところ、¹³C-NMRから求めた1, 9-デカジエン含有量は2.2モル%であり、プロピレン連鎖の立体規則性はmmで78であった。また、極限粘度と赤外線吸収スペクトルから求めた末端ビニル量の積[η]・[C]は0.224であった。結果を第1表に示す。

【0091】実施例2

プロピレン/1, 9-デカジエン共重合体(プロピレン系共重合体(I))の製造

実施例1において、1, 9-デカジエン共重合体の添加量を7ミリモルとした以外は実施例1と同様に実施した。得られた共重合体について、実施例1と同様の測定を行った。結果を第1表に示す。

【0092】実施例3

プロピレンと実施例1で得られた共重合体とのグラフト共重合体(プロピレン系グラフト共重合体(II))の製造

攪拌装置付きステンレス鋼製耐圧オートクレーブを乾燥・窒素置換した後、これに脱水トルエン400ミリリットル、実施例1で得られた共重合体3gの脱水トルエン溶液50ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、メチルアルミノキサン0.8ミリモルを投入し、500rpmで攪拌を開始し、反応系の温度を40℃とした。次に、rac-ジメチルシランジイルービス-1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)-ジルコニウムジクロリド[rac-SiMe₂(2-Me-4, 5-BenzoInd)₂ZrCl₂]のトルエン溶液をジルコニウム原子換算で0.5マイクロモル添加し、これにプロピレンを7kg/cm²Gで連続的に供

給し、60分間重合を実施した。反応終了後、未反応プロピレンを脱圧により除去し、大量のメチルアルコール中に反応混合物を投入して触媒を失活し、分離乾燥処理してプロピレン系グラフト共重合体120gを得た。このグラフト共重合体について、評価を行ったところ、¹³C-NMRから求めたプロピレン連鎖の立体規則性はmmmで92.5であった。また、融点は146℃であり、沸騰キシレン不溶部はなく、熔融流動の活性化エネルギーは12.5kcal/molであった。

【0093】実施例4

(1) シラン化合物処理モンモリロナイトのトルエン懸濁液の調製

市販のモンモリロナイト(クニミネ工業社製、クニビアF)40gを粉砕機で4時間粉砕した。容積500ミリリットルの三口フラスコに粉砕したモンモリロナイト20gを入れ、塩化マグネシウム水合物20gを溶解させたイオン交換水100ミリリットルを加えて分散させた。攪拌下、90℃にて0.5時間処理した。処理後、濾過して得られた固体成分を100ミリリットルの水にて3回洗浄した。この塩化マグネシウム処理及び水洗をもう一度繰り返した。次にこの固体成分を6%塩酸160ミリリットルに分散させ、攪拌しながら還流下、2時間処理した。処理後、濾過して得られた固体成分に対して、濾液が中性になるまで水洗を繰り返し、室温にて真空乾燥し、化学処理モンモリロナイトを得た。この化学処理モンモリロナイト1.0gを容積300ミリリットルのシュレンク管に入れ、トルエン25ミリリットルを加えて分散させた。ここにメチルフェネチルシリルジクロリド1.13g(5.2ミリモル)を加え、室温において60時間攪拌後、さらに100℃にて1時間攪拌した。攪拌終了後、静置して上澄み液を抜き出し、残った固体成分にトルエン200ミリリットルを加えて攪拌した後、静置して上澄み液を抜き出す操作を3回繰り返した。得られた固体にトルエンを加えて全量を50ミリリットルとし、懸濁液を調製した。

(2) プロピレン/1, 9-デカジエン共重合体(プロピレン系共重合体(I))の製造

実施例1において、メチルアルミノキサン5ミリモルの代わりに上記(1)にて得られたシラン化合物処理モンモリロナイト懸濁液5ミリリットルを添加し、重合温度を50℃、重合時間を300分とした以外は実施例1と同様に実施した。得られた共重合体について、実施例1と同様の測定を行った。結果を第1表に示す。

【0094】

【表1】

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 4
収量 (g)	37.4	85.0	35.0
立体規則性mm (%)	78	85	78
1,9-ジオレフィン含有量 (モル%)	2.2	1.3	2.1
極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)	0.36	0.32	0.40
$[\eta] \cdot [\eta]$ (個/1000炭素)	0.62	0.46	0.53
$[\eta] \cdot [\eta]$	0.224	0.147	0.212

【0095】

【発明の効果】以上のように、本発明のプロピレン系共重合体 (I) やプロピレン系グラフト共重合体 (II) は、溶融体の流動の活性化エネルギーを任意に制御することができ、高速成形が可能で加工コストが低い上、透明性及び均一性を有する。また、これによって、新規な*

*分岐型プロピレン系共重合体やプロピレン系エラストマーを得ることができる。更に、本発明のプロピレン系共重合体 (I) やプロピレン系グラフト共重合体 (II) は、ブロー成形やフィルム成形などにおいてゲルの発生が少なく、高温成形に適しており、また、他の熱可塑性樹脂に対する相溶化剤としても有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J026 AA11 AA12 AA13 AA14 AA17
AA18 AA19 AA67 AA72 AC22
AC33 AC34 AC36 BA01 BA02
BA03 BA05 BB01 BB02 DA17
DA19 DB17 DB19 EA08 GA01
GA02
4J028 AA01A AA02A AB01A AC01A
AC10A AC28A BA00A BA02B
BB00A BB01B BB02B BC01B
BC08B BC09B BC12B BC15B
BC25B BC32B BC40B CA30C
CB91B CB98B EB01 EB04
EB15 EB16 EB17 EB18 EB21
EC02 EC04 FA02 GA01 GA16
4J100 AA02Q AA03P AA04Q AA05Q
AA07Q AA15Q AA16Q AA17Q
AA19Q AB08Q AB09Q AB10Q
AB13Q AB15R AB16R AE81R
AE83R AR09R AR11Q AR11R
AR21R AR22R AS01R AU21R
BC21R BC22Q BC23Q BC23R
BC27Q BC27R BC36R BC37R
CA04 CA05 DA01 DA09 DA39
DA62 FA08